

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-249221

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

(51)Int.Cl. H01M 4/60
H01G 9/058
H01M 10/36
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-049706 (71)Applicant : NEC TOKIN CORP

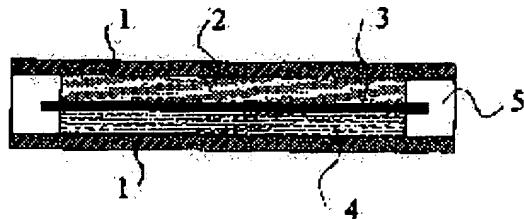
(22)Date of filing : 26.02.2002 (72)Inventor : KANEKO SHINAKO
NISHIYAMA TOSHIHIKO
KAMISUKE HIROYUKI
MITANI KATSUYA
KUROSAKI MASAHIKO
SHINODA TOMOKI
NAKAGAWA YUJI

(54) SECONDARY BATTERY AND CAPACITOR USING INDOLE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery and a capacitor superior in a high rate characteristic and a cycle characteristic while a sufficient electromotive force and a capacity are provided.

SOLUTION: As an electrode active material, this has a trimer structure having a structure unit of one kind or two kinds or more of indole compounds selected from indole and indole derivatives, and this is a trimer compound having a condensed polycyclic structure having a six-membered ring constituted of atoms of the position 2 and the position 3 of the three structural units, and in bonding of any structural units, the first trimer compound having the trimer structure to be bonded between the position 2 of one structural unit and the position 3 of other structural unit and the second trimer compound having the trimer structure unit having the



bond between the position 2 of one structural unit and the position 2 of the other structural unit are used in combination, and a proton is used as a charge carrier to the trimer compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3538185

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-249221

(P2003-249221A)

(43)公開日 平成15年9月5日 (2003.9.5)

(51)Int.Cl.
H 01 M 4/60
H 01 G 9/058
H 01 M 10/36
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/60
10/36
10/40
H 01 G 9/00

テマコード(参考)
5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0
Z
3 0 1 A

審査請求 有 請求項の数14 OL (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2002-49706(P2002-49706)

(22)出願日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(71)出願人 000134257

エヌイーシートーキン株式会社

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72)発明者 金子 志奈子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 鶴之 (外2名)

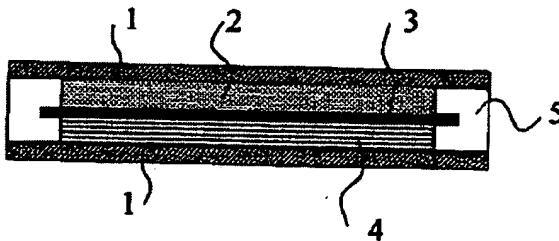
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インドール系化合物を用いた二次電池及びキャパシタ

(57)【要約】

【課題】 十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性およびサイクル特性に優れた二次電池及びキャパシタを提供する。

【解決手段】 電極活物質として、インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ総合多環構造を有する三量体化合物であつて、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する第1の三量体化合物と、一方の構造単位の2位と他方の構造単位の2位との間の結合を持つ三量体構造を有する第2の三量体化合物とを併用し、前記三量体化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いる。

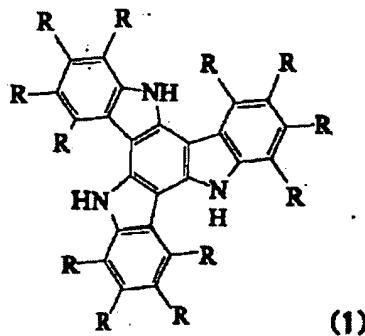


【特許請求の範囲】

【請求項1】 インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ縮合多環構造を有する化合物を電極活物質として含有し、前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する第1の化合物と、一方の構造単位の2位と他方の構造単位の2位との間の結合を持つ三量体構造を有する第2の化合物とからなり、前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池。

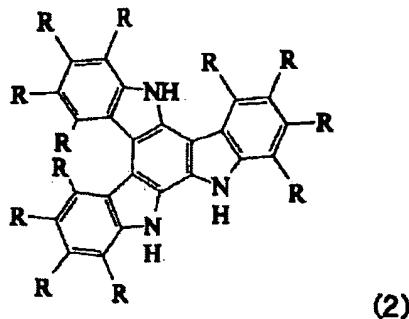
【請求項2】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される第1の化合物と、下記一般式(2)

【化2】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される第2の化合物を電極活物質として含有し、前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次

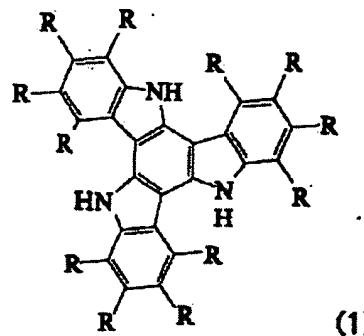
電池。

【請求項3】 前記第1の化合物と前記第2の化合物の含有比率(質量基準)は、これら化合物の全量100%に対して第1の化合物が10%以上である請求項1又は2に記載の二次電池。

【請求項4】 インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ縮合多環構造を有する化合物を電極活物質として含有し、前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する化合物であり、前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池。

【請求項5】 下記一般式(1)

【化3】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される化合物を電極活物質として含有し、前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池。

【請求項6】 前記化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、前記化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池。

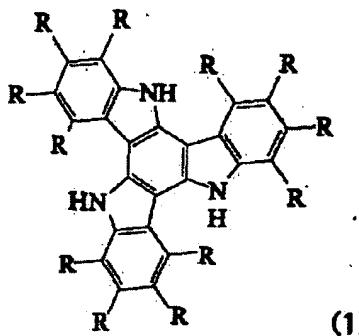
【請求項7】 電解液としてプロトンを 10^{-3} mol/1～1.8mol/1含有する水溶液または非水溶液を用いた請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項8】 インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ縮合多環構造を有する化合物を電極活物質として含有し、前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する第1の化合物と、一方の構造単位の2位と他方の構造単位の2位との間の結合

を持つ三量体構造を有する第2の化合物とからなり、前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャバシタ。

【請求項9】 下記一般式(1)

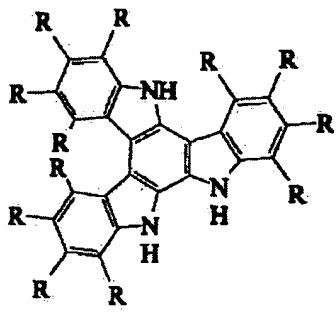
【化4】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される第1の化合物と、

下記一般式(2)

【化5】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される第2の化合物を電極活物質として含有し、

前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャバシタ。

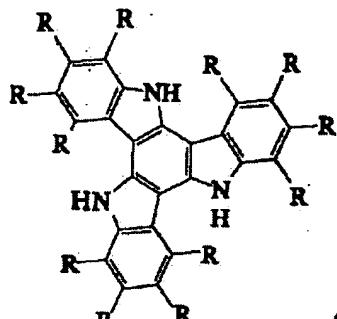
【請求項10】 前記第1の化合物と前記第2の化合物の含有比率(質量基準)は、これら化合物の全量100%に対して第1の化合物が10%以上ある請求項8又は9に記載のキャバシタ。

【請求項11】 インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ縮合多環構造を有する化合物を電極活物質として含有し、

前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する化合物であり、前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャバシタ。

【請求項12】 下記一般式(1)

【化6】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される化合物を電極活物質として含有し、

前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャバシタ。

【請求項13】 前記化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、前記化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する請求項8～12のいずれか1項に記載のキャバシタ。

【請求項14】 電解液としてプロトンを 10^{-3} mol/l～1.8mol/l含有する水溶液または非水溶液を用いた請求項8～13のいずれか1項に記載のキャバシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池及びキャバシタに関し、より詳しくは、電極活物質にインドール系化合物を用い、かつ、その電荷キャリアにプロトンを用いた二次電池及びキャバシタに関する。

【0002】

【従来の技術】インドール系高分子は、電極の活物質として、起電力および容量の点で優れた材料として知られている。しかしながら、インドール系高分子を電極活物質として用いた電池は、急速な充放電またはサイクル特性の点で十分満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、先に特願2000-282309号にて、インドール又はインドール誘導体の三量体化合物を電極活物質として用いた

電気化学セルについて提案しているが、さらに性能向上の検討を行った。

【0004】すなわち、本発明の目的は、十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性およびサイクル特性に優れた電池及びキャパシタを提供することにある。

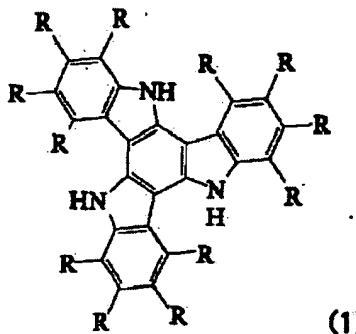
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ複合多環構造を有する化合物を電極活物質として含有し、前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する第1の化合物と、一方の構造単位の2位と他方の構造単位の2位との間の結合を持つ三量体構造を有する第2の化合物とからなり、前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池に関する。

【0006】また本発明は、下記一般式(1)

【0007】

【化7】



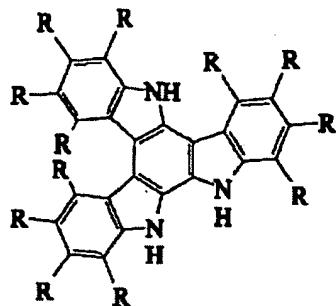
(1)

【0008】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される第1の化合物と、下記一般式(2)

【0009】

【化8】

40



(2)

10

【0010】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される第2の化合物を電極活物質として含有し、前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池に関する。

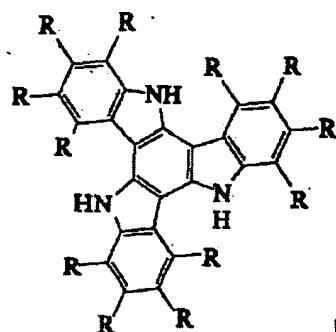
【0011】また本発明は、前記第1の化合物と前記第2の化合物の含有比率(質量基準)が、これら化合物の全量100%に対して第1の化合物が1.0%以上である上記の二次電池に関する。

【0012】また本発明は、インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ複合多環構造を有する化合物を電極活物質として含有し、前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する化合物であり、前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池に関する。

【0013】また本発明は、下記一般式(1)

【0014】

【化9】



(1)

【0015】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。)で示される第1の化合物と、下記一般式(2)

50

基、アリールチオ基を示す。) で示される化合物を電極活性物質として含有し、前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池に関する。

【0016】また本発明は、前記化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、前記化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する上記の二次電池に関する。

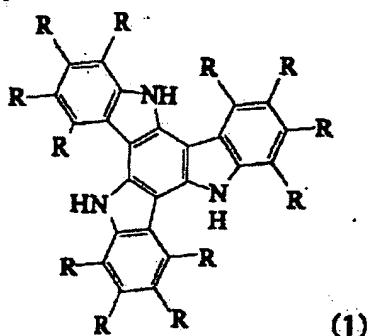
【0017】また本発明は、電解液としてプロトンを $10^{-3} \text{ mol/l} \sim 18 \text{ mol/l}$ 含有する水溶液または非水溶液を用いた上記の二次電池に関する。

【0018】また本発明は、インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ縮合多環構造を有する化合物を電極活性物質として含有し、前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する第1の化合物と、一方の構造単位の2位と他方の構造単位の2位との間の結合を持つ三量体構造を有する第2の化合物とからなり、前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャバシタに関する。

【0019】また本発明は、下記一般式(1)

【0020】

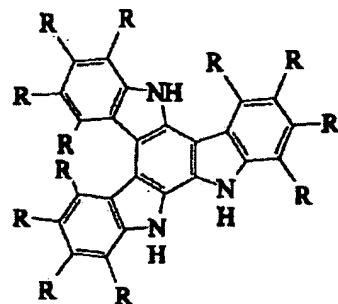
【化10】



【0021】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。) で示される第1の化合物と、下記一般式(2)

【0022】

【化11】



【0023】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。) で示される第2の化合物を電極活性物質として含有し、前記第1及び第2の化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャバシタに関する。

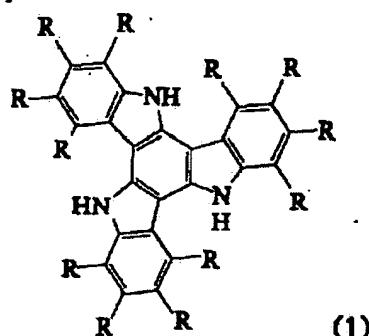
【0024】また本発明は、前記第1の化合物と前記第2の化合物の含有比率(質量基準)が、これら化合物の全量100%に対して第1の化合物が10%以上ある上記のキャバシタに関する。

【0025】また本発明は、インドール及びインドール誘導体から選ばれる1種もしくは2種以上のインドール系化合物の構造単位をもつ三量体構造を有し、3つの前記構造単位の2位及び3位の原子で構成される六員環をもつ縮合多環構造を有する化合物を電極活性物質として含有し、前記化合物は、いずれの構造単位同士の結合においても一方の構造単位の2位と他方の構造単位の3位との間で結合してなる三量体構造を有する化合物であり、前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャバシタに関する。

【0026】また本発明は、下記一般式(1)

【0027】

【化12】



【0028】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を示す。) で示される第1の化合物と、下記一般式(2)

基、アリールチオ基を示す。)で示される化合物を電極活性物質として含有し、前記化合物に対する電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャパシタに関する。

【0029】また本発明は、前記化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、前記化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する上記のキャパシタに関する。

〔0030〕また本発明は、電解液としてプロトンを10⁻³mol/l～18mol/l含有する水溶液または非水溶液を用いた上記のキャパシタに関する。

【0031】以下、適宜、上記第1の化合物（一般式（1）で示される化合物を含む）を「対称型三量体」と表記し、上記第2の化合物（一般式（2）で示される化合物を含む）を「非対称型三量体」と表記する。また、これら対称型三量体および非対称型三量体を総称して「インドール系三量体」と表記する。

[0032]

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

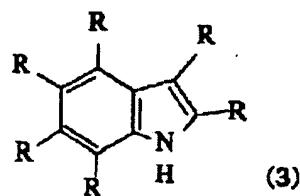
【0033】本発明に用いられる対称型三量体および非対称型三量体は、例えば、インドール又はインドール誘導体（以下これらを「インドール系単量体」という。）や、インドリン又はインドリン誘導体（以下これらを「インドリン系単量体」という。）から、公知の電気化学的または化学的手法により調製することができる。たとえば、電気化学的酸化、化学的酸化、縮合反応、置換反応等の公知の反応を利用した手法を用いることができる。ここで、インドール誘導体としては、インドールの縮合環を構成する原子（窒素原子を除く）に結合する任意の水素原子が置換されたものが挙げられ、インドリン誘導体としては、インドリンの縮合環（5員環を除く）を構成する原子に結合する任意の水素原子が置換されたものが挙げられる。

【0034】インドール系単量体としては、例えば下記一般式(3)で示されるインドール又はインドール誘導体を用いることができ、インドリン系単量体としては、例えば下記一般式(4)で示されるインドリン又はインドリン誘導体を用いることができる。

〔0035〕なお、電極材料として用いられる対称型三量体や非対称型三量体は、一種類のインドール系単量体またはインドリン系単量体から調製してもよいし、二種以上のインドール系単量体またはインドリン系単量体から調製してもよい。

(0036)

〔化13〕

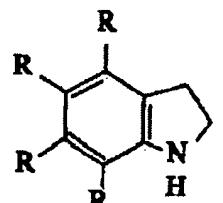


(3)

【0037】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等を示す。)

[0038]

【化14】



(4)

20 [0039] (式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等を示す。) 本発明におけるインドール系三量体としては、一般式(1)で表される対称型三量体や一般式(2)で表される非対称型三量体を用いることができる。これらの式中のRはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等を示す。一般式(1)と一般式(2)中に示される置換基は材料に用いたインドール系单量体またはインドリン系单量体に由来する。なお、インドール系三量体は、一種類のインドール系单量体またはインドリン系单量体から調製してもよいし、二種以上のインドール系单量体またはインドリン系单量体から調製してもよい。

〔0040〕一般式(1)と一般式(2)中のRのハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、式中、Rのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられる。また、式中、Rのアルコキシル基は、-O-Xで表される置換基であり、Xとしては上記アルキル基を挙げることができる。また式中、Rのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。また、式中、Rのアルキルチオ基のアルキル部分は上記のアルキル基を挙げができる。また、式中、Rのアリールチオ基のアルキル部分

は上記のアルキル基を挙げることができる。

【0041】本発明の二次電池またはキャパシタの一実施形態の断面構造を図1に示す。集電体1上にそれぞれ形成された正極材料層2(正極)および負極材料層4(負極)がセバレータ3を挟んで対向配置され、セバレータ3を介して正極材料層2及び負極材料層4が積層された積層体の両側面に絶縁ゴム等からなるガスケット5が設けられている。正極材料層2及び負極材料層4にはプロトンを含有した電解液が含浸され、またはプロトンを含有したゲル電解質または固体電解質が含有されている。なお、負極材料は、プロトン存在下で電気化学的に活性であれば特に限定されない。

【0042】電極には、導電性を確保するための導電補助剤を必要に応じて添加する。導電補助剤としては結晶性カーボン、非結晶性カーボン、カーボンブラック、グラファイト等の導電材料が挙げられる。また、電極の成形性を維持するため、または集電体上に電極を固定するために必要に応じてバインダーを添加してもよい。

【0043】以上の電極の構成材料の混合比は所望の特性が得られる限り任意であるが、単位質量あたり又は単位体積あたりの効率を考慮すると、インドール系三量体が30～95wt%、導電補助剤が5～50wt%で、バインダーが0～20wt%の範囲にあることが望ましい。より好ましくは、インドール系三量体が60～90wt%である。インドール系三量体が30wt%未満では、体積当たりの反応効率が低下しやすく、95wt%を超えると、電極としての十分な導電性を確保するのが難しくなる。

【0044】インドール系三量体として対称型三量体と非対称型三量体とを併用する場合、その混合比率(質量基準)は、サイクル特性の点から、インドール系三量体全量を100%に対して対称型三量体が10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、30%以上であることがさらに好ましく、50%以上であることが特に好ましい。容量の点からは、インドール系三量体全量100%に対して非対称型三量体が10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、50%以上であることが特に好ましい。このように、サイクル特性と容量との兼ね合いにより混合比率は適宜設定することができ、例えば、混合比率(対称型/非対称型)を10/90～90/10の範囲に設定することができ、さらには20/80～90/10若しくは20/80～80/20の範囲に設定することができ

る。

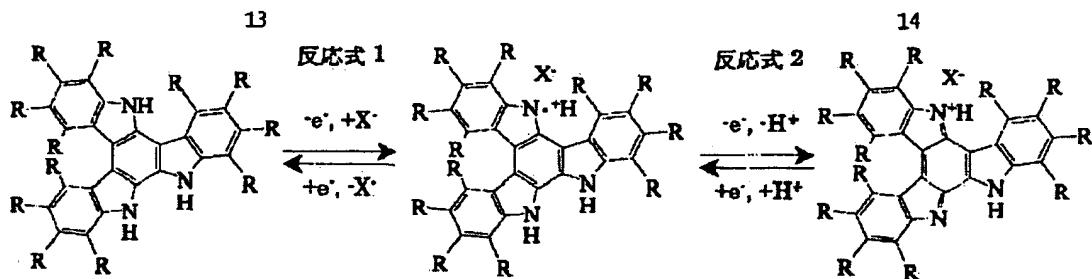
【0045】本発明における電解液としては、プロトンを含有する水溶液または非水溶液を用いることができる。プロトンの含有量は、 10^{-3} mol/l ～ 18 mol/l が好ましく、より好ましくは 10^{-1} mol/l ～ 7 mol/l である。プロトンの含有量が 10^{-3} mol/l 未満では、プロトン濃度が低いため、電極材料の反応性が低下しやすく、また 18 mol/l を超えると酸性が強いため電極材料の活性が低下したり又は電極材料が溶解しやすくなるため好ましくない。これらプロトンを含有した電解液には、必要に応じて、アルカリ金属塩や、アルカリ土類金属塩、有機スルホン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩およびホウ酸塩等や、界面活性剤等を添加してもよい。これら、水溶液または非水溶液に添加される塩等は、その種類、濃度ともに適宜設定することができる。

【0046】セバレータとしては、電気的絶縁性を持ち、イオン導電性を有する或いは付与しえるものであれば、テフロン(登録商標)やポリエチレン等の多孔質フィルムが挙げられる。また、プロトン伝導性のフィルムを使用することもできる。また、セバレータに代えて、ゲル電解質や固体電解質などの電解質を電極間に介してもよい。

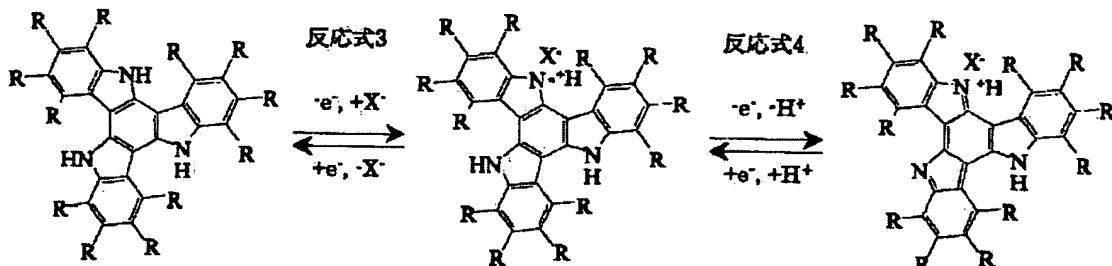
【0047】本発明における非対称型三量体は、電気化学的又は化学的手法により、下記反応式1で表されるように、ドーピングされる。下記式中のX⁻はドーバントイオンを示し、例えば硫酸イオン、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等であるが、非対称型三量体にドープし電気化学的活性を付与するものであれば、これらに限定されない。さらに、ドーピングされた非対称型三量体は、下記反応式2で表されるように、プロトンの吸脱着を伴う電気化学反応を起こす。すなわち、酸化還元反応に伴う電子授受において、プロトンの吸脱着のみが関与する電気的化学的反応を起こす非対称型三量体を電極材料に用いた本発明の二次電池およびキャパシタは、充放電時の移動物質がプロトンのみであるため、反応に伴う電極の体積変化が少なくサイクル特性に優れ、また、プロトンの移動度が高く反応が速いためハイレート特性に優れる、すなわち急速充放電特性に優れる。

【0048】

【化15】



【0049】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等を示す。)本発明における対称型三量体は、上記の非対称型三量体と同様に、電気化学的又は化学的手法により、下記反応式3で表されるように、ドーピングされる。下記式中のX⁻はドーバントイオンを示し、例えば硫酸イオン、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等であるが、対称型三量体にドーピし電気化学的活性を付与するものであれば、これらに限定されない。さらに、ドーピング*20



【0051】(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等を示す。)インドール系三量体は、分子量分布を持つ高分子の活物質材料と異なり、分子量や分子サイズが一定であり、電極内で結晶構造あるいはそれに近い状態で存在することができる。また、インドール系三量体はその主骨格の全てにわたり共鳴構造を持つ縮合多環構造を有する。そのため、このような構造を持たない電極材料に比べて化学的安定性が高い。さらに、インドール系三量体の中でも対称型三量体は、分子構造が対称であるため、規則的に配列し、非対称型三量体に比べて結晶構造あるいはそれに近い状態で存在することができ、対称型三量体の結晶性は非常に高い。そのため、インドール系三量体、特に対称型三量体は、繰り返し充放電を行ったときの劣化が少なく、容量減少が非常に少ない。すなわち、サイクル性に非常に優れた電池の作製が可能になる。

【0052】また、インドール系三量体は、結晶構造あるいはそれに近い状態で存在することができるため導電

*された対称型三量体は、下記反応式4で表されるよう
10 に、プロトンの吸脱着を伴う電気化学反応を起こす。非対称型三量体と同様に、酸化還元反応に伴う電子授受において、プロトンの吸脱着のみが関与する電気的化学的反応を起こす対称型三量体を電極材料に用いた本発明の二次電池およびキャパシタは、充放電時の移動物質がプロトンのみであるため、反応に伴う電極の体積変化が少なくサイクル特性に優れ、また、プロトンの移動度が高く反応が速いためハイレート特性に優れる。

【0050】

【化16】

30 性が高い。さらに、インドール系三量体は、反応イオン(プロトン)の移動経路が一直線に近く、移動度の低下が少ない。これに対して、高分子材料は電極内でアモルファス状態であり、ランダムに配列している高分子鎖によって反応イオン(プロトン)の移動経路は迂回を余儀なくされる。したがって、インドール系三量体、特に結晶性がより高い対称型三量体は、高い導電性を有し、イオン及び電子の移動が速いことから、これを電極活物質として用いることによりハイレート特性に優れた電池の作製が可能となる。

40 【0053】

【実施例】以下、本発明の電池としての実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、対称型三量体と非対称型三量体の混合の割合や充放電速度等を適宜設定することによりキャパシタとして好適な構成にすることもできる。

【0054】(実施例1)図1に示す前述の構造を持つ電池を常法により作製した。外装材としては、絶縁ゴムからなるガスケット5を設け、集電体1としては導電ゴムからなるものを用いた。セパレータとしては電解液を含浸させた多孔質フィルムからなるセパレータを用い、

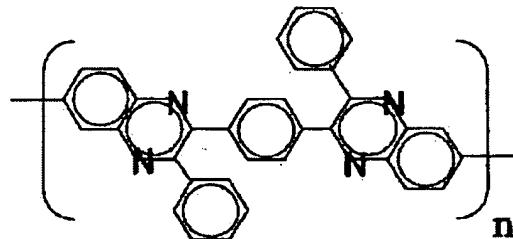
電解液には40%硫酸水溶液を用いた。

【0055】正極材料層2には、活物質として6-ニトロインドール三量体の対称型三量体（一般式（1）において三つのインドール単位のそれぞれの6位のRがニトロ基であり他のRが水素原子）15wt%と非対称型三量体（一般式（2）において三つのインドール単位のそれぞれの6位のRがニトロ基であり他のRが水素原子）60wt%（対称型三量体：非対称型三量体=2:8の質量比）、さらに導電補助材として気相成長カーボン繊維20wt%、有機バインダーを5wt%の割合で混合した。

【0056】負極材料層4には、活物質として下記式で表されるキノキサリン系高分子を用い、導電補助材としてカーボンブラックを用いた。なお、正極にインドール系三量体を用いた場合、負極に用いる活物質としては、電気化学的に活性で可逆的な酸化還元反応を示すものであれば、これに限定されない。電極を構成する活物質と導電補助材の混合比は、正電極及び負電極のいずれにおいても、質量比で75:25（活物質：導電補助材）とした。

【0057】

【化17】



【0058】図2に正極材料層2の酸水溶液中のサイクリックボルタモグラム（以下「CV」と称する）を示す。反応域1（200~800mV vs. Ag/AgCl）では、反応式1または反応式3で表されるドーパントイオンのドープ・脱ドープが起こり、これに伴う電流が観測される。反応域2（800~1200mV vs. Ag/AgCl）では、反応式2で表されるプロトンの吸脱着が起こる。

【0059】作製した電池の評価を行うため、充放電試験を行った。10mA/cm²で1.2Vまで定電流充電を行い、1~200mA/cm²の定電流で放電を行った。結果を図3に示す。放電容量は活物質の質量基準で表した。また、0.9Vまでの放電容量の一覧を表1に示す。

【0060】放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げると、放電容量は77mA·h/gから65mA·h/gに減少したが、減少率はわずか16%にとどまった。実施例1の放電電流1mA/cm²のときの容量は比較例1の電池よりもわずかに減少したが、放電電流200mA/cm²のとき比較例1の減少率は21%であったため、ハイレート特性は5%の向上が図れた。対称型三量体を正極に15wt%（対称型三量体：非

対称型三量体=2:8の質量比）混合した本実施例の電池はハイレート特性に優れた電池であった。

【0061】また、1.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は10mA/cm²の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は32000であった。対称型三量体を正極に15wt%（対称型三量体：非対称型三量体=2:8の質量比）混合した本実施例の電池はサイクル特性に優れた電池であった。

【0062】対称型三量体は、その分子構造の対称性が非常に高いため、規則的に配列することから、電極内で結晶構造あるいはそれに非常に近い状態で存在することができる。したがって、対称型三量体の結晶性は非常に高くなる。それに対し、非対称型三量体は分子構造の対称性が低く、結晶性は低くなる。したがって、対称型三量体の導電性は非対称型三量体よりも高くなる。また、電極内で結晶構造あるいはそれに近い状態で存在するため、反応イオン（プロトン）の移動経路が一直線に近く、移動度の低下が少ない。したがって、高い導電性と、イオン及び電子の移動が速いことから、ハイレート特性に優れた電池の作製が可能となる。

【0063】また、対称型三量体は、電極内で結晶構造あるいはそれに非常に近い状態で存在することから、電池の充電に必要なドーピング処理を施した場合、ドーパントが結晶性の高い対称型三量体にドーピングされにくいと考えられる。したがって、非対称型三量体に対し容量は減少する。しかし、対称型三量体は高い結晶性を有しハイレート特性に優れることから、大電流での放電時には容量は非対称型三量体を上回る。

【0064】また、対称型三量体は、電極内で結晶構造あるいはそれに非常に近い状態で存在することから、非常に化学的安定性が高く、劣化が起こりにくい。したがって、優れたサイクル特性を持つ電池の作製が可能となる。

【0065】（実施例2）正極材料層2には、活物質として6-ニトロインドール三量体の対称型三量体60wt%と非対称型三量体15wt%（対称型三量体：非対称型三量体=8:2の質量比）、さらに導電補助材として気相成長カーボン繊維20wt%、有機バインダー5wt%の割合で混合した。

【0066】上記正極材料層を用いた以外は実施例1と同様に電池を作製し、充放電試験を行った。その結果を図4に示す。また、0.9Vまでの放電容量の一覧を表1に示す。放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げると、放電容量は74mA·h/gから67mA·h/gに減少したが、その減少率はわずか9%にとどまった。

【0067】また、1.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は10mA/cm²の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%

の容量まで減少するサイクル数は36000であった。
【0068】対称型三量体を正極に60wt%（対称型三量体：非対称型三量体=8:2の質量比）混合した本実施例の電池は、放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げたときの放電容量の減少率はわずか9%にとどまり、比較例1の電池よりもハイレート特性が12%向上した。また、サイクル特性は36000であり比較例1よりも5000サイクルの向上が図れた。

【0069】（実施例3）電解液に、1mol/1のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムと0.1mol/1のトリフルオロ酢酸を溶解したプロピレンカーボネート溶液（以下「PC溶液」と称する）を用いた以外は、実施例2と同様な電池を作製した。

【0070】作製した電池の評価を行うため、充放電試験を行った。10mA/cm²で2.2Vまで定電流充電を行い、1~200mA/cm²の定電流で放電を行った。結果を図5に示す。また、0.5Vまでの放電容量の一覧を表1に示す。放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げると、放電容量は67mA.h/gから45mA.h/gに減少したが、その減少率は3%であった。

【0071】また、2.2Vまで充電、0.5Vまで放電（充放電電流は10mA/cm²の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は21000であった。

【0072】対称型三量体を正極に60wt%（対称型三量体：非対称型三量体=8:2の質量比）混合した本実施例の電池は、放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げたときの放電容量の減少率は33%であったが、同様のPC溶液を用いた比較例2の電池よりもハイレート特性が11%向上した。また、サイクル特性は21000であり比較例2よりも2000サイクルの向上が図れた。

【0073】（実施例4）正極材料層2には、活物質として6-ニトロインドール三量体の対称型三量体を75wt%、さらに導電補助材として気相成長カーボン繊維20wt%、有機バインダーを5wt%の割合で混合した。

【0074】上記正極材料層を用いた以外は実施例1と同様に電池を作製し、充放電試験を行った。0.9Vまでの放電容量の一覧を表1に示す。放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げると、放電容量は73mA.h/gから70mA.h/gに減少したが、その減少率はわずか4%にとどまった。

【0075】また、1.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は10mA/cm²の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は41000であった。

【0076】対称型三量体を正極に75wt%（対称型三量体：非対称型三量体=10:0の質量比）混合した本実施例の電池は、放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げたときの放電容量の減少率はわずか4%にとどまり、比較例1の電池よりもハイレート特性が17%向上した。また、サイクル特性は41000であり比較例1よりも10000サイクルの向上が図れた。

【0077】（比較例1）正極材料層2には、活物質として6-ニトロインドール三量体の非対称型三量体を75wt%、さらに導電補助材として気相成長カーボン繊維20wt%、有機バインダーを5wt%の割合で混合した。

【0078】上記正極材料層を用いた以外は実施例1と同様に電池を作製し、充放電試験を行った。結果を図6に示す。また、0.9Vまでの放電容量の一覧を表1に示す。放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げると、放電容量は78mA.h/gから62mA.h/gに減少し、その減少率は21%であった。

【0079】また、1.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は10mA/cm²の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は31000であった。

【0080】（比較例2）電解液に、1mol/1のテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムと0.1mol/1のトリフルオロ酢酸を溶解したプロピレンカーボネート溶液（以下「PC溶液」と称する）を用いた以外は、比較例1と同様な電池を作製した。

【0081】実施例3と同様に充放電試験を行った。結果を図7に示す。また、0.5Vまでの放電容量の一覧を表1に示す。放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げると、放電容量は70mA.h/gから39mA.h/gに減少し、その減少率は44%であった。

【0082】また、2.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は10mA/cm²の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は19000であった。

【0083】

【表1】

	混合比 [対称型/ 非対称 型]	電導率 [S/cm]	電解液	電圧[V]	容量[mAh/g]				サイクル性 [cycle]
					充放電流 密度 1mA/cm ²	充放電流 密度 10mA/cm ²	充放電流 密度 100mA/cm ²	充放電流 密度 200mA/cm ²	
実施例1	2/8	4.4	水溶液	1.2	77	78	69	65	32000
実施例2	8/2	6.1	水溶液	1.2	74	74	70	67	36000
実施例3	8/2	6.1	PC溶液	2.2	87	68	63	45	21000
実施例4	10/0	7.1	水溶液	1.2	73	73	72	70	41000
比較例1	0/10	4.2	水溶液	1.2	78	78	68	62	31000
比較例2	0/10	4.2	PC溶液	2.2	70	68	60	39	18000

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性およびサイクル特性に優れた電池およびキャパシタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池およびキャパシタの一実施形態の概略断面図である。

【図2】実施例1の電池の正極のサイクリックボルタモグラムである。

【図3】実施例1の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【図4】実施例2の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

10* 【図5】実施例3の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【図6】比較例1の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

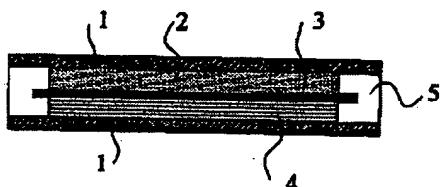
【図7】比較例2の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【符号の説明】

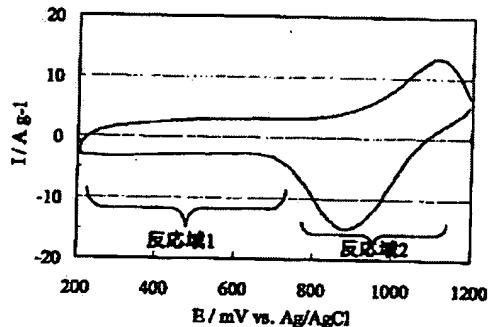
- 1 集電体
- 2 正極材料層（正電極）
- 3 セパレータ
- 4 負極材料層（負電極）
- 5 ガスケット

* *

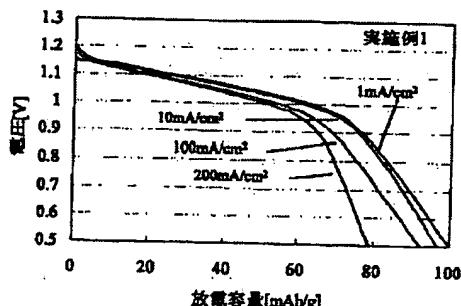
【図1】



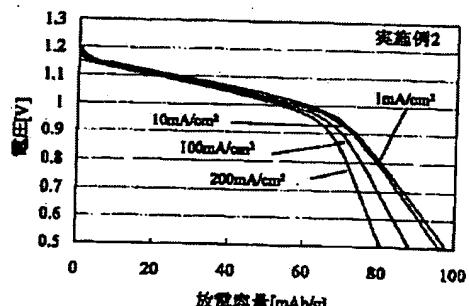
【図2】



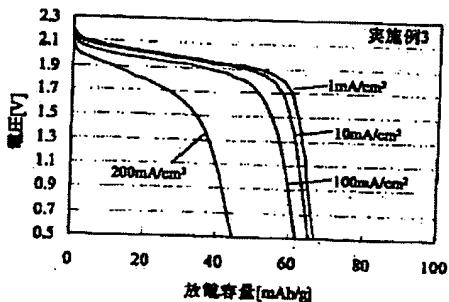
【図3】



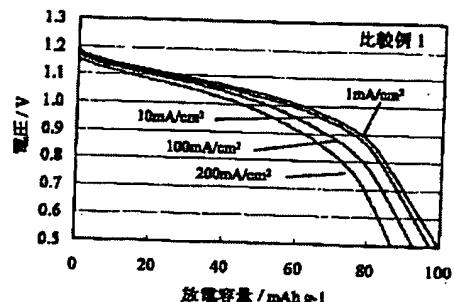
【図4】



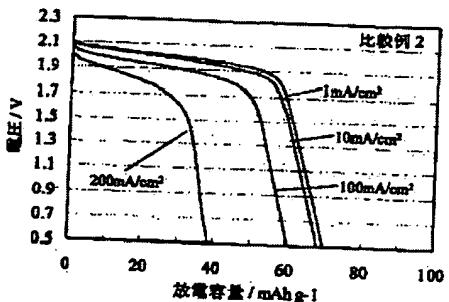
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 紙透 浩幸

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 三谷 勝哉

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 黒崎 雅人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 信田 知希

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

(72)発明者 中川 裕二

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

F ターム(参考) SH029 AJ02 AJ05 AK15 AK19 AL16

AM03 AM07 BJ04 EJ04 HJ01

HJ02 HJ10

SH050 AA02 AA07 BA08 BA15 CA19

CA29 CB20 CB21 HA01 HA02

HA10